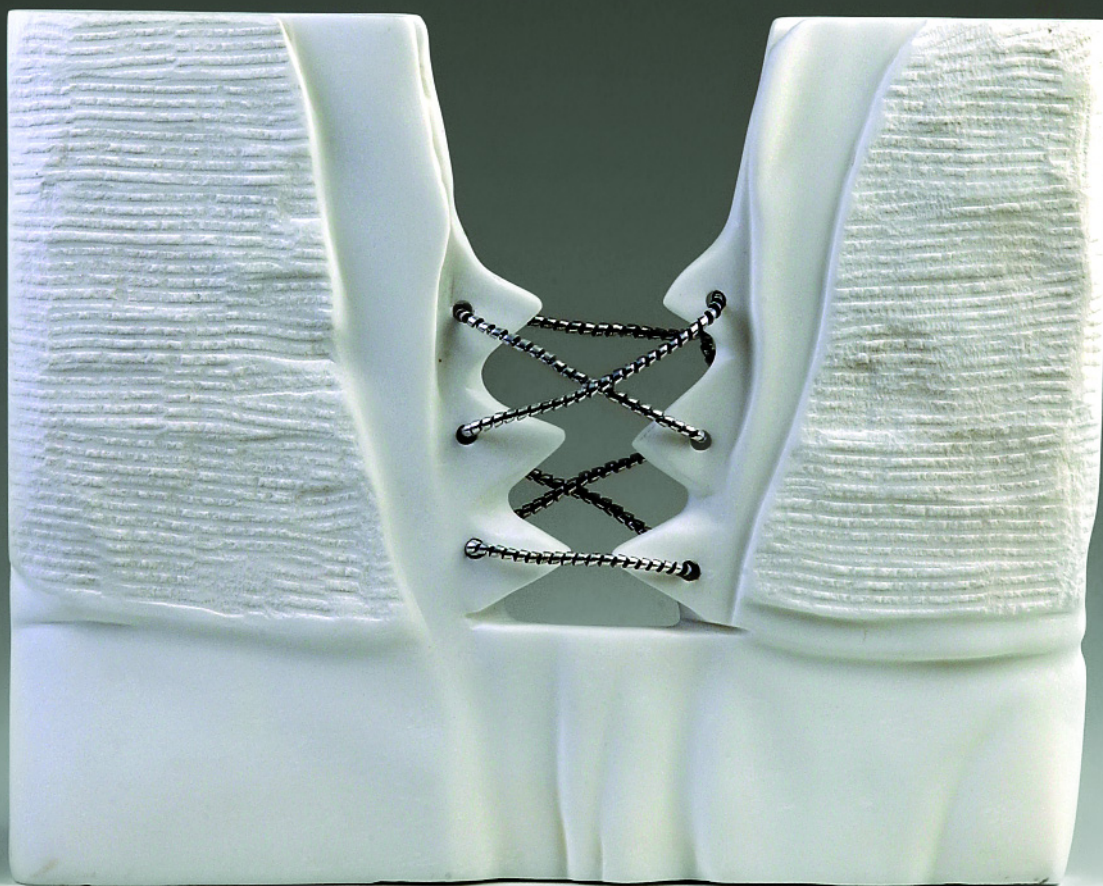


Supplemento al n°62

DIAMANTE

◆ APPLICAZIONI & TECNOLOGIA ◆



MIMITALIA
Metal Injection Moulding

 **DIAMOND PAUBER**
CUTTING EXPERIENCE

Sommario



Immagine di Copertina / Cover Page
Corsetto da parete
Marmo bianco statuario
28 x 35 x 3 cm, 2003
di / by Margherita Serra

Utensile Diamantato / *Diamond Tool*

- 07** Come il paladino ha salvato il re. Storia di diamanti e di marmi
As the knight saved the king. History of diamonds and marbles
- 13** Quattro chiacchiere sull'utensile diamantato
A brief speech on the diamond tool
- 21** Evoluzione dell'utensile diamantato sinterizzato: istruzioni per l'uso
Evolution of sintered diamond tools: instructions for use
- 26** Infiltrazione a bassa temperatura in fase liquida di microparti sinterizzate mediante leghe eutettiche di oro
Low-temperature liquid-phase infiltration of sintered microparts by gold eutectic alloys
- 36** Attività di ricerca sulle tecnologie diamantate presso il Dipartimento di Geingegneria e Tecnologie Ambientali dell'Università di Cagliari
ReLow-temperature liquid-phase infiltration of sintered microparts by gold eutectic alloys
Environmental Techniques Department of the University of Cagliari
- 38** Attività svolte presso il Centro Ricerche per le Tecnologie dei Materiali Lapidei nell'ambito degli utensili diamantati
Activities of the Research Center for Stone Material Technologies in the field of diamond tools
- 42** Belt & Fast, modi alternativi di taglio
Belt & Fast, different ways of cutting

Supplemento al n°62/10 di
**Diamante Applicazioni &
Tecnologia** - ISSN 1824-5765

In Copertina / On Cover page:

DIAMOND PAUBER Srl
Via Aprilia, 5
54100 Massa (Ms) - Italy
Tel.: +39 0585 830425
Fax: +39 0585 830000
www.diamondpauber.it
pauber@diamondpauber.it

MIM ITALIA Srl
Via Alla Costa, 24
17047 Vado Ligure (Sv) - Italy
Tel.: +39 019 2100089
Fax: +39 019 2161574
www.mimitalia.com
info@mimitalia.com

Editore / Publisher
Editorial and Advertising Office
G&M Associated Sas
Via Caracciolo n° 26
20155 Milano - Italy
Tel. & Fax +39 02 314460
www.gmassdiamante.com
info@gmassdiamante.com

Direttore Responsabile:
Renata Marchi

Progettazione, Grafica, Traduzioni
a cura di: **G&M Associated Sas**

Hanno collaborato:

O. Cai
R. Ciccu
R. Genocchio
M. Lanzetta
B. Maretto
L. Risso
G. Staccotti
F. Tagliabue
S. Turchetta
B. Vicenzi
e gli Autori citati.

Stampa: Lazzati Industria Grafica S.r.l.,
Casorate Sempione (Va)

Autorizzazione del Tribunale di
Milano n° 454 del 18 novembre 1993

Registro Operatori di Comunicazione
n° 4373 del 21 novembre 2001
(ex Registro Nazionale della Stampa
n° 454 del 18 ottobre 1993).

Spedizione in abb. postale 45% -
art. 2 comma 20/b legge 662/96

Sommario



- 47** Dellas, la sfida della globalizzazione
Dellas, the challenge of globalisation
- 50** Diamond Service Srl, utensili diamantati per ogni esigenza di taglio
Diamond Service Srl, diamond tools for every cutting need
- 54** BDT - Bovone Diamond Tools
- 58** Glaston, una storia nel vetro
Glaston, a story in glass
- 66** Lanzetta Aldo Srl mole diamantate dal 1955
Lanzetta Aldo Srl, top experience, top quality diamond wheels
- 68** Il progresso nel rispetto e nella conoscenza della tradizione
The progress in the respect of knowledge and tradition
- 74** Sistemi diamante Hilti: 30 anni di esperienza
Hilti diamond system: 30 years of experience
- 78** Urma Rolls, produzione di rulli diamantati e mole CBN elettrodeposte
Urma Rolls, production of diamond rolls and electroplated CBN grinding wheels

Subscription Diamond Estimators

Italy - Europe	Euros 150,00
U.S.A. - Africa - Asia	Euros 180,00
Oceania	Euros 200,00



All rights for any form of reproduction or translation of contents are reserved. The reproduction of an article, or part of it, is forbidden without permission of the Publisher and due references.

The Publisher assumes no responsibility for opinions expressed in editorial articles or advertisements. Any manuscripts, photographs or other material received will not be returned even if published.

Editorial contributions or enquiries are welcomed but the Publisher reserves the right to accept or reject any contribution for publication.

Inserzionisti / Advertisers

1°INS.	ATAL	12	METALPOLVERI	I COP.	DIAMOND PAUBER
1°INS.-53	BOVONE DIAMOND TOOLS	4	MIM ITALIA	I COP.	MIMITALIA
1	CO.FI.PLAST	45	NATURAL STONE 2010 - Istanbul	II COP.	ZHONGNAN DIAMOND
72	CONEXPO 2011 - Las Vegas	19	PRO.BA.	III COP.	POLIGEM
2-20	DIAMOND PAUBER	65	STONEMART 2011 - Jaipur	IV COP.	DELLAS
51	DIAMOND SERVICE	41	STONETECH 2011 - Pechino		
2°INS.-73	HILTI ITALIA	80	URMA ROLLS		
6	INTERMETAL	25	WORKDIAMOND		
52	MARBLE 2011 - Izmir	1	WIRES ENGINEERING		
57	MARBLE AND MORE				



Infiltrazione a bassa temperatura in fase liquida di microparti sinterizzate mediante leghe eutettiche di oro

DI MICHELE LANZETTA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA, NUCLEARE E DELLA PRODUZIONE
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PISA, ITALIA

ABSTRACT

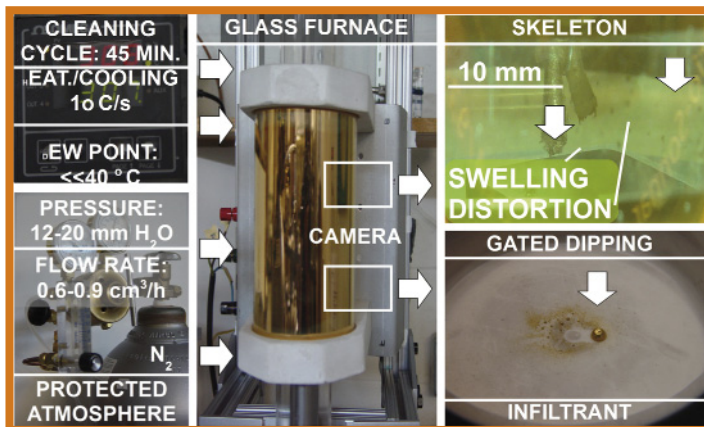
La flessibilità delle tecniche di prototipazione rapida (Rapid-Prototyping - RP) o fabbricazione a forma libera di solidi (Solid Freeform Fabrication - SFF) basate su polvere e il metodo di infiltrazione proposti nel presente articolo vorrebbero aprire un'intera nuova gamma di applicazioni sia nella macro che nella micro scala, laddove esistono vincoli termici. Questo lavoro parte da una semplice idea, l'infiltrazione di matrici sinterizzate fatte

di polvere d'oro puro sferica di dimensione che va da 5 a 40 μm , mediante eutettici di oro binario basati sul silicio, germanio e stagno, con un punto di fusione fino a 278°C. Lo spazio delle variabili è stato preliminarmente esaminato. Gli esperimenti hanno mostrato che possono essere ottenute con questo processo un'elevata velocità di infiltrazione, una buona finitura superficiale e migliori proprietà meccaniche.

PAROLE CHIAVE: infiltrazione in fase liquida, lega eutettica d'oro, sinterizzazione di polvere metallica, fabbricazione a forma libera di solidi, prototipazione rapida.

1. INTRODUZIONE

La capacità di fabbricare direttamente parti metalliche caratterizzate da un'elevata conducibilità termica ed elettrica, elevata resistenza alla corrosione e buona resistenza al di sotto di 300°C, potrebbe creare enormi opportunità in molti campi di applicazione. Ciò è particolarmente auspicabile quando si tratta di sistemi micro-elettro-meccanici (MEMS) [1] in cui l'elettronica non può sostenere l'elevato sbalzo termico causato dalla lavorazione della parte strutturale metallica.



Low-Temperature Liquid-phase Infiltration of Sintered microparts by Gold Eutectic Alloys

BY MICHELE LANZETTA

DEPARTMENT OF MECHANICAL, NUCLEAR AND PRODUCTION ENGINEERING
UNIVERSITY OF PISA, ITALY

ABSTRACT

The flexibility of powder-based RP (or SFF) techniques and the densification method proposed in this paper would open a whole new range of applications both in the macro and micro scale where thermal constraints exist. This work starts from a simple idea, the infiltration of sintered skeletons made of pure gold spherical powder ranging between 5 and 40 μm in size, by binary gold eutectics based on silicon, germanium and tin, with a melting point as low as 278°C.

The variable space was investigated in a preliminary manner. Experiments have shown that high densification rate, good surface finish and improved mechanical properties can be achieved with this process.

KEYWORDS: liquid-phase infiltration, gold eutectic alloy, metal powder sintering, solid freeform fabrication, rapid prototyping

1. INTRODUCTION

The ability to fabricate direct metal parts characterized by high thermal and electrical conductivity, high corrosion resistance, and good strength below 300°C would create tremendous opportunities in many application fields. This is particularly desirable when dealing with micro-electro-mechanical systems (MEMS) [1] where the electronics cannot support the high thermal shock coming from processing the embedded metal structure. This work [2] demonstrates that this result can be achieved by combination of a powder processing method like Solid Freeform Fabrication (SFF) or Rapid Prototyping (RP) [3]



Questo lavoro [2] dimostra che questo risultato può essere raggiunto mediante la combinazione di un metodo di lavorazione basato su polvere come la fabbricazione a forma libera di solidi - Solid Freeform Fabrication (SFF) o la Prototipazione Rapida (RP) [3] e un'infiltrazione fino alla densità piena mediante infiltrazione capillare. Parti grezze della forma desiderata e geometrie complesse a piacere possono essere ottenute direttamente da un modello CAD mediante RP (matrice), ma in questo lavoro abbiamo utilizzato una tecnica più semplice descritta al paragrafo § 3.1.

I metodi tradizionali per l'infiltrazione di componenti ottenuti dalla lavorazione di polveri metalliche sono riportati nella Fig.1 e sono comparati qualitativamente con l'approccio proposto.

La tecnologia standard di infiltrazione della matrice si basa su bronzo o polimeri. Oltre ad una scelta limitata del materiale, le parti sono eterogenee.

La sinterizzazione a densità piena generalmente richiede una temperatura superiore a quella di infiltrazione e può portare a distorsioni a causa del ritiro (il ritiro lineare varia tra il 15 e il 20%, a seconda dell'impacchettamento iniziale).

L'Infiltrazione Transitoria in fase Liquida (Transient Liquid-phase Infiltration, TLI) è un'infiltrazione capillare della matrice indotta utilizzando un infiltrante, simile alla polvere della matrice, contenente un deprimente del punto di fusione, di solito un qualche elemento legante comune. Questa tecnica facilita l'omogeneizzazione dopo che il metallo in fase liquida riempie lo spazio vuoto.

Il presente lavoro è derivato dalla ricerca in corso sulla TLI svolta al MIT [4] [5] [6] [7] [8] [9], che ha

dimostrato i vantaggi e gli svantaggi della diffusione degli elementi tra fasi, e sulla Stampa Tridimensionale (Three Dimensional Printing) [10] [11] [12] [13] [18] [20] [21]. Le proprietà benefiche degli eutettici sono ben note, ma è limitata la letteratura sulla infiltrazione di leghe eutettiche, con particolare riguardo all'oro [13].

2. DESCRIZIONE DEL PROCESSO

Il nostro metodo può essere considerato come una evoluzione dell'infiltrazione capillare (Fig.1). L'idea di base è molto semplice: la lega infiltrante ha la composizione di un eutettico a bassa temperatura. L'obiettivo è di eliminare il ritiro del pezzo, convertendo la polvere di base in una sinterizzazione della polvere di base, sostituendo la formazione di questa strizione con una lega al legante con polvere di base.

Negli esperimenti sono state infiltrate matrici di oro puro con eutettici binari d'oro basati sul silicio, germanio e stagno. Il vantaggio dell'infiltrazione utilizzando eutettici d'oro è il loro punto di fusione più basso, oltre alla elevata conducibilità termica ed elettrica, elevata resistenza alla corrosione e buona resistenza meccanica [14].

Questo principio può essere sfruttato utilizzando questi o altri eutettici d'oro come infiltrante con qualsiasi metallo

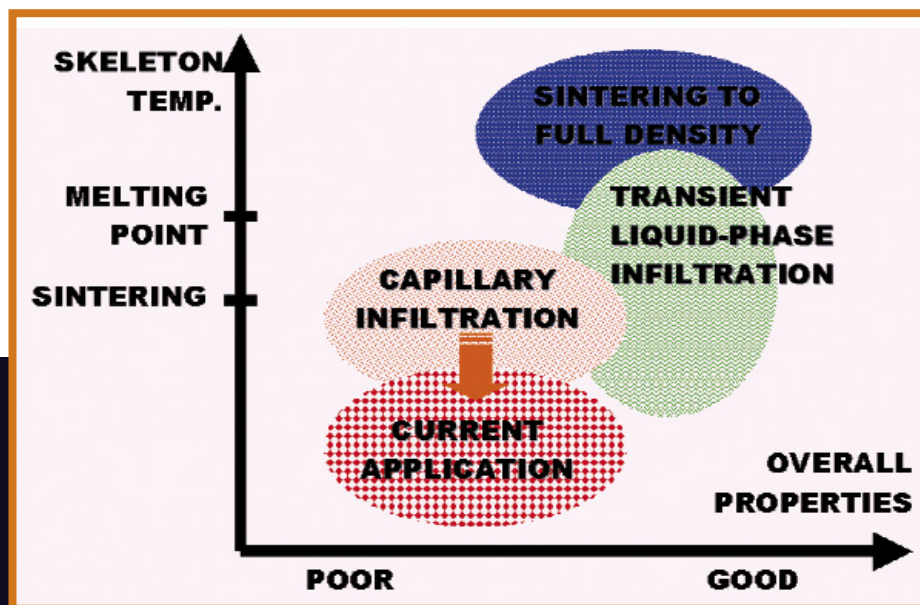


Fig.1 Confronto tra metodi tradizionali di infiltrazione
Comparison between traditional densification methods

and densification to full density by capillary infiltration. Green parts of desired shape and complexity can be directly made from a CAD model by RP (the skeleton), but in this work we used a simpler technique described in § 3.1.

The traditional methods for the densification of parts obtained from metal powder processing are reported in Fig.1 and qualitatively compared with the proposed approach. Standard technology in matrix infiltration is based on bronze or polymers. In addition to a limited material choice, parts are heterogeneous. Sintering to full density generally requires a higher temperature than infiltration and may lead to distortions because of shrinkage (linear shrinkage ranges between 15 and 20%, depending on the initial packing). Transient Liquid-phase Infiltration (TLI) is capillary induced infiltration of the powder skeleton using an infiltrant similar to the powder material containing a melting point depressant, usually some common alloying element. This technique facilitates homogenization after the liquid metal fills the void space. The present work is derived from current research on TLI carried out at MIT [4] [5] [6] [7] [8] [9], which has shown the benefits and drawbacks of element diffusion between phases, and on Three Dimensional Printing [10] [11] [12] [13] [18] [20] [21]. The beneficial properties of eutectics are well known, but only a few literature can be found on infiltration by eutectic alloys, particularly regarding gold [13].

2. PROCESS DESCRIPTION

Our method can be considered as an evolution of capillary

infiltration (Fig.1). The basic idea is very simple: the infiltrant alloy has the composition of a low-temperature eutectic. The goal is to eliminate part shrinkage by reducing base-powder to base-powder binding. In experiments we have infiltrated pure gold skeletons by binary gold eutectics based on silicon, germanium and tin. The advantage of infiltrating using the gold eutectics is their lower melting point, in addition to high thermal and electrical conductivity, high corrosion resistance, and good strength [14]. This principle can be exploited using these or other gold eutectics as infiltrant with any compatible metal with any composition, in addition to the tested pure gold skeletons discussed here. Despite of the widespread diffusion of gold, there is very few literature about infiltration, like in [15] for the case of AuGe. Fig.2 displays an example of a micropart manufactured with the proposed technique. The infiltration of a molten metal into a metal powder matrix is driven by capillary force, which mainly depends on the relative surface tension between infiltrant and powder surface and on the skeleton voids size [8]. This relative surface tension also depends on the powder surface type (surface texture, presence of oxides,





compatibile di qualsiasi composizione, oltre alle matrici d'oro puro sperimentate.

Nonostante la grande diffusione dell'oro, c'è una letteratura limitata sull'infiltrazione, come in [15] nel caso di AuGe. La Fig.2 mostra un esempio di microparti realizzate con la tecnica proposta.

L'infiltrazione di un metallo fuso in una matrice di polvere metallica è dominata dalla forza di capillarità, che dipende principalmente dalla tensione superficiale relativa tra infiltrante e superficie della polvere e dalla dimensione dei vuoti nella matrice [8]. Questa tensione superficiale relativa dipende anche dal tipo di superficie della polvere (struttura della superficie, presenza di ossidi, trattamenti termici, etc.) ed è una conseguenza diretta del metodo di produzione della polvere e di elaborazione della matrice. La polvere, la matrice e la storia dell'infiltrante influenzano anche proprietà come la composizione della lega e la microstruttura. Altre caratteristiche rilevanti dell'infiltrante fuso sono la sua

viscosità e la velocità di solidificazione.

La citata matrice, l'infiltrante e le proprietà dell'interfaccia influenzano la diffusione chimica degli elementi della lega dall'infiltrante ai grani di polvere della matrice e viceversa, variando così la loro rispettiva composizione, la microstruttura e lo stato.

La solubilità, la diffusività e molte altre proprietà del materiale sono funzione di ogni coppia matrice / materiale infiltrante. Inoltre, esse dipendono dalla temperatura (di solito con correlazione positiva). Per queste ragioni, il processo di infiltrazione in fase liquida è altamente dinamico, in quanto le proprietà dell'infiltrante sono influenzate dai cambiamenti delle proprietà dei materiali della matrice, e viceversa.

2.1 SELEZIONE DEL SISTEMA DI MATERIALI

La tecnica preferita per la creazione della matrice obiettivo è la 3DPrinting [13], ma altri processi SFF sono possibili. Le prove sono state effettuate utilizzando

polvere commerciale d'oro puro al 99,99% sferica [16]. Sono state utilizzate differenti distribuzioni di dimensione che saranno nominate di seguito con i nomi brevi indicati nella Tabella 2. È stata selezionata anche una polvere bimodale per migliorare la densità di impacchettamento e per ridurre la temperatura di sinterizzazione [17]. Il processo descritto nella Fig.1 è basato sull'infiltrazione capillare di una matrice, fatta di un materiale di base puro, mediante una lega infiltrante con la selezione di un eutettico a bassa temperatura [18]. Sulla base di tale sperimentazione, il presente articolo discuterà le prestazioni del metodo di infiltrazione proposto.

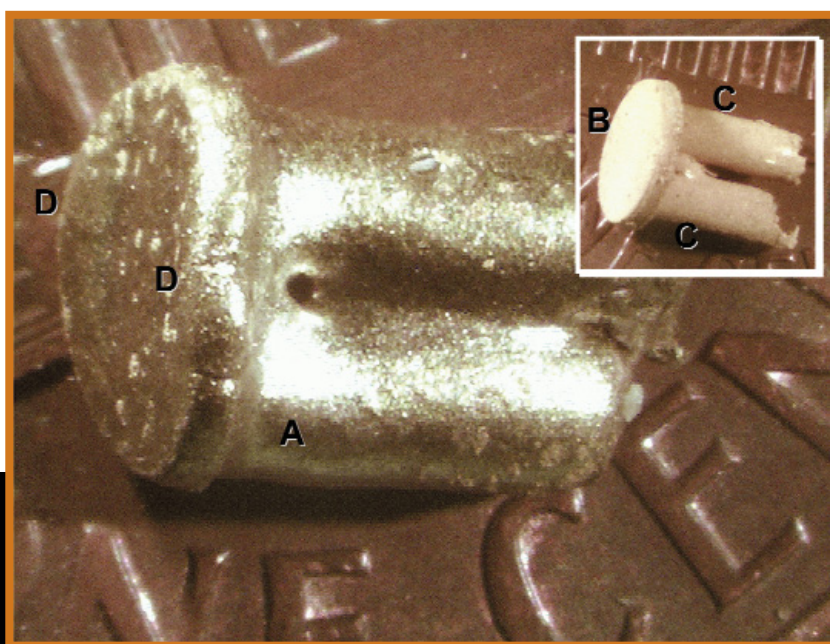


Fig.2 Una matrice di polvere d'oro sinterizzata @ 850°C per 1 ora, con ritiro del 5% (dettaglio) densificata del 50% (in peso) mediante infiltrazione per 2.5 minuti @ 394°C usando un eutettico oro-stagno / A gold powder skeleton sintered @ 850°C for 1 hour, shrunk by 5% (detail) densified by 50% (wt.) by infiltration for 2.5 minutes @ 394°C using a gold-tin eutectic

thermal treatments, etc.) and is a direct consequence of the powder production and of the skeleton processing methods. The powder, skeleton and infiltrant history also influence properties like the alloy composition and the microstructure. Other relevant properties of the molten infiltrant are its viscosity and solidification rate. The mentioned skeleton, infiltrant and interface properties influence the chemical diffusion of alloying elements from the infiltrant into the skeleton powder grains and vice versa, thus varying their respective composition, microstructure and state. Solubility, diffusivity and most other material properties are function of each skeleton/infiltrant material pair. In addition, they are temperature dependent (usually with positive correlation). For these reasons, the liquid-phase infiltration process is highly dynamic, because the infiltrant properties are influenced by the changes of the skeleton material properties, and inversely.

2.1 MATERIAL SYSTEM SELECTION

The target skeleton creation technique is 3DPrinting [13], but other SFF process are suitable as well. Tests have been carried out using commercial 99.99% pure gold spherical powder [16]. Different size distributions have been used and will be addressed in the remainder with the short names indicated in Tab.2. A bimodal powder has also been selected to improve the packing density and to reduce the sintering temperature [17]. The process described in Fig.1 is based on capillary infiltration of the skeleton made of a pure base material by an infiltrant

alloy with the composition of a low-temperature eutectic [18]. Based on that experimentation, this paper will discuss the performance of the infiltration method proposed.

2.2 INFILTRANT ALLOY SELECTION

A major process parameter is the infiltrant composition.

The eutectic selection took into account the following criteria:

- (1) The category of eutectic alloys was limited to binary metals and metalloids. This narrowing of the eutectic category allowed easy study of phase diagrams and the effect of one component of the eutectic on the materials system behavior. Also, binary phase diagrams are well documented.
- (2) Alloys with eutectic temperatures, T_{eutectic} , that are very-low ($< 400^{\circ}\text{C}$) were selected. The selected AuSi, AuGe and AuSn alloys have eutectic temperature 361, 363 and 278°C .
- (3) There would have to be a large melting difference between the eutectic temperature and either of the binary components so that the remelt temperatures would be high. The selected AuSi, AuGe and AuSn alloys have melting difference of 700 - 800°C .
- (4) The eutectic temperature would have to be lower than the sintering temperature of the base powder $T_{\text{eutectic}} < T_{\text{base-sinter}}$.

The understanding gained from these systems can then be applied to more complex and useful materials systems. Gold-tin eutectic solder (20 wt. % Sn), because of its excellent mechanical and thermal properties, is utilized for flip chip and laser bonding in optoelectronic applications [19].



2.2 SELEZIONE DELLA LEGA INFILTRANTE

Un importante parametro del processo è la composizione dell'infiltrante. La selezione dell'eutettico ha preso in considerazione i seguenti criteri:

- 1) La categoria di leghe eutettiche è stata limitata a metalli e metalloidi binari. Il restringimento della categoria degli eutettici ha permesso uno studio facile dei diagrammi di fase e dell'effetto di ogni componente dell'eutettico sul comportamento del sistema di materiali. Inoltre, i diagrammi di fase binari sono ben documentati.
- 2) Sono state selezionate leghe con temperature eutettiche, T_{eutectic} , veramente molto basse ($<400^{\circ}\text{C}$). Le leghe AuSi, AuGe e AuSn selezionate presentano una temperatura eutettica di 361, 363 e 278°C .
- (3) Ci dovrebbe essere una grande differenza nella fusione tra la temperatura eutettica e ciascuno dei componenti binari in modo che le temperature di rifusione siano elevate. Le leghe AuSi, AuGe e AuSn scelte hanno differenza di fusione di $700-800^{\circ}\text{C}$.
- (4) La temperatura eutettica dovrebbe essere inferiore

alla temperatura di sinterizzazione della polvere base

$$T_{\text{eutectic}} < T_{\text{base-sinter}}$$

La conoscenza acquisita da questi sistemi può, quindi, essere applicata a sistemi di materiali più complessi e utili. Un eutettico da saldatura di oro-stagno (20% in peso di Sn), grazie alle sue eccellenti proprietà meccaniche e termiche, è utilizzato per il flip chip e per la saldatura laser nelle applicazioni optoelettroniche [19]. La destinazione d'uso prevista è la post-lavorazione di matrici di polvere realizzate mediante 3DPrinting [10] [11] [12] [20] al fine di ottenere una densità piena. Sono possibili anche altri metodi di lavorazione delle polveri metalliche, quali la prototipazione rapida e la fabbricazione. Non sono ancora stati studiati sistemi di materiali basati su polvere d'oro nel 3DPrinting, ma sono attese buone prestazioni con distribuzioni della dimensione variabili da 10 a $40\text{ }\mu\text{m}$, grazie a precedenti esperienze positive con altri tipi di polveri metalliche [20]. Il vantaggio dell'infiltrazione mediante eutettici di oro è il loro punto di fusione più basso, oltre ad un'elevata conducibilità termica ed elettrica, elevata resistenza alla

corrosione e all'acido, buona resistenza e biocompatibilità. La gioielleria è una potenziale applicazione perché con la tecnica RP, il progettista ha piena libertà. Altre applicazioni per pezzi d'oro sono la biomedica, l'odontoiatria e i MEMS, anche su wafer di silicio. Per costruire comple-

Tab.1 Proprietà di base delle leghe infiltranti eutettiche (Infiltrant Alloy, IA), provate da manuali. MPD = Depressivo del Punto di Fusione (Melting Point Depressant) (Si, Ge e Sn) / Basic properties of the eutectic Infiltrant Alloys (IA) tested from handbooks. MPD = Melting Point Depressant (Si, Ge and Sn)

IA	Eutectic Temperature [$^{\circ}\text{C}$]	Weight [%] MPD	MPD Solubility in Au [%]	MPD Density [g/cm^3]	IA Density [g/cm^3]
AuSi	361	3.16	$<< 1$	2.33	18.76
AuGe	363	12.5	< 1	5.32	17.55
AuSn	278	20	< 4.5	7.3	16.9

Tab.2 Tipi di miscele di polvere d'oro sferica [16], utilizzati negli esperimenti. Il tempo di sinterizzazione è di 1 ora / Types of spherical gold powder mixtures [16] used in experiment s. The sintering time is 1 hour

Short name	Manufacturing Method	Size [μm]	Tap Density	Cost [US\$/g]	Sintering Temperature
Large powder	Atomized	Mesh 83 - 325 (avg. 30)	NA	16	1000°C
Small powder	Chemically Precipitated	Mesh 5 - 10 (avg. 8.5)	30%	12	850°C
Bimodal powder	66 & 50% (wt.) Large + 50 & 33% Small				850°C

The intended target use is post-processing of powder skeletons made by 3DPrinting [10] [11] [12] [20] in order to achieve full density. Other metal powder processing methods, including rapid prototyping, tooling and manufacturing, are also suitable. Material systems based on gold powder have not yet been investigated in 3DPrinting, but good performance are expected with size distributions ranging from 10 to $40\text{ }\mu\text{m}$, for previous favorable experience with various metal powders [20]. The advantage of infiltration by gold eutectics is their lower melting point, in addition to high thermal and electrical conductivity, high corrosion and acid resistance, good strength and biocompatibility. Jewelry is a potential application because with RP, the designer has complete freedom. Other applications for gold parts are biomedical and dental and MEMS, also on silicon wafer. To completely build parts by a low-temperature process, sintering can be replaced by low-temperature skeleton preparation methods, like [21]. The infiltrant properties are summarized in Tab.1.

3. EXPERIMENTAL TECHNIQUE

3.1 SKELETON PREPARATION

To reduce costs, small sized skeletons have been prepared and a few practical problems due to the low mechanical resistance of parts had to be solved. To avoid the effort of setting up a new project in 3DPrinting, a simple cylindrical ceramic (alumina) mould has been prepared (Fig.3). The two shells are kept close by inserting them vertically in a support with a smooth hole with the same external diameter. The gold powder is then poured and pressed in the mould with the extractor shown in Fig.3. It is then sintered in atmosphere furnace with the conditions summarized in Tab.3 (left) and Tab.2 (right). Between 200 and 450°C , 1hr water vapor burnout was allowed for the heating elements.

Good sintering, in terms of skeleton mechanical resistance, is required to help infiltration: otherwise, the powder grains are expected to be pulled apart by the molten metal. As expected, good sintering of the bimodal powder was achieved at lower temperature than the large powder (Tab.2, right). The extraction method is displayed in Fig.3. An example of sintered part is shown in the detail of Fig.2. The obtained skeletons are made of a couple of cylinders (Fig.2 C), 1.6 mm in diameter by 5 to 10 mm (height) connected on one side by a small bridge (Fig.2 B) in a Ushape. Shrinkage in the above conditions is 2-3% (linear). Density after sintering is around 50 - 70%, estimated by geometry and weight of parts, because other available methods were not accurate enough for the small size of parts. In the real process, sintering can be replaced by low-temperature skeleton preparation methods, like [4] [22].





tamente dei pezzi mediante un processo a bassa temperatura, la sinterizzazione può essere sostituita mediante metodi di preparazione della matrice a bassa temperatura, come [21]. Le proprietà dell'infiltrante sono riassunte nella Tab.1.

3. TECNICA SPERIMENTALE

3.1 PREPARAZIONE DELLA MATRICE

Per ridurre i costi, sono state preparate matrici di piccole dimensioni e sono stati risolti alcuni problemi pratici legati alla bassa resistenza meccanica dei pezzi. Per evitare lo sforzo di approntare un nuovo progetto in 3DPrinting, è stato preparato uno stampo semplice di forma cilindrica in ceramica (allumina) (Fig.3). Le due semiforme sono state tenute chiuse inserendole in verticale in un supporto con una apertura avente lo stesso diametro esterno. La polvere d'oro è stata poi versata e pressata nello stampo mediante un estrattore, come mostrato in Fig.3. È stata quindi sinterizzata in un

forno in atmosfera con le condizioni riassunte nella Tabella 3 (a sinistra) e nella Tabella 2 (a destra). Tra 200 e 450°C, è stato consentito un raffreddamento di 1 ora con vapore d'acqua degli elementi riscaldanti. Per favorire l'infiltrazione è necessaria una buona sinterizzazione, in termini di resistenza meccanica della matrice: in caso contrario i grani di polvere potrebbero essere separati dal metallo fuso. Come previsto, è stata raggiunta una buona sinterizzazione della polvere bimodale a temperature più basse rispetto alla polvere di dimensioni maggiori (Tabella 2, a destra). Il metodo di estrazione è illustrato in Fig.3. Un esempio di pezzo sinterizzato è mostrato in dettaglio nella Fig.2. Le matrici ottenute sono costituite da un paio di cilindri (Fig.2 C), con un diametro di 1,6 mm e un'altezza da 5 a 10 mm collegati per un lato da un piccolo ponte (Fig.2 B) in modo da formare una U. Il ritiro nelle citate condizioni è del 2-3% (lineare). La densità dopo la sinterizzazione è circa del 50-70%,

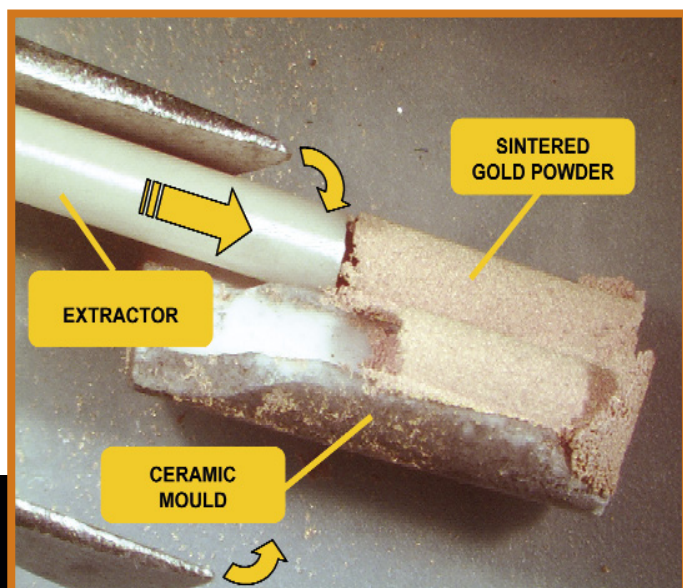


Fig.3 Preparazione delle matrici di polvere d'oro per sinterizzazione. Il diametro interno dello stampo ceramico e quello dell'estrattore sono 1,6 mm
Preparation of the gold powder skeletons for sintering. The internal ceramic mold diameter and that of the extractor are 1.6 mm

3.2 INFILTRANT ALLOY PREPARATION

For the infiltrant preparation, accurate weighing of components has been necessary because of the high sensitivity of properties with the composition [23]. Proper composition and mixing was checked through the melting temperature of the infiltrant by direct observation from a special glass furnace [7]. The AuSi eutectic infiltrant [23] has been made by melting in a tube furnace with forming gas atmosphere at 1500°C the large gold powder with 3.16% (of the final wt.) of silicon wafer chunks [24]. Commercial (85 US\$/g) AuGe eutectic (@ 12.5%) alloy chunks [24] and chunks of a commercial AuSn eutectic (@ 20% wt.) alloy wire have been used.

3.3 INFILTRATION EXPERIMENTS

The experimental campaign is summarized in Table 4. The special U-shaped gold skeletons are suspended (Fig.5) with a metal wire and dipped into the infiltrant after it reaches the melting temperature (gated dipping). They are not put in touch before to avoid contamination problems. The skeleton infiltration has been directly observed in the glass furnace in protected atmosphere in the conditions of Table 3 (right). Both during infiltration (in the transparent furnace) and after it, the infiltration status can be observed watching the external surface of parts. During infiltration it is shown as a reflectivity change (Fig.5), particularly with the silver Sn-based infiltrant because of the contrast with the gold skeleton.

Tab.3 Condizioni sperimentali durante la sinterizzazione e l'infiltrazione
Experimental conditions during sintering and infiltration

	Sintering Furnace	Infiltration Furnace
Housing	Stain. Steel + Graphite	Au-coated Glass
Gas	95% Ar + 5% H ₂ (forming gas)	N ₂ or forming gas
Flow rate	2 - 3 ft ³ /hour	2 - 3 ft ³ /hour
Cleaning cycle (before heating)	45 min	45 min
Pressure	0.3 - 0.5 psi	5 - 8 in H ₂ O
Dew Point	< 40°C	<< 40°C
Max. Temp.	1200°C	900°C
Heating and cooling rate	1°C/s	1°C/s

Shrinkage after infiltration is another 2 - 3% (linear) on average with all infiltrants. Most details on experiments are not reported in the paper for shortness but some examples can be found in captions of Figs.2, 6, and 7. SEM micrographs are also shown in Figure 4 and Figure 8.

4. RESULTS

A wide spectrum of experiments has been carried out and results are encouraging.

- Gold can be easily wet by its Si-, Ge- and Sn- eutectics.
- The process requires a protected atmosphere furnace, but gold has low tendency to oxidation.
- The very low solubility of Si and Ge in gold does not allow having a homogenous structure, which can be obtained instead using the tin alloy.
- The surface quality was very good (Fig.2 A).

4.1 OBSERVED DEFECTS AND SUGGESTED REMEDIES

In most cases, infiltration up to the top of parts has been visually observed within 2 minutes between 30 and 100°C above the eutectic temperature.

As expected, at higher temperature, infiltration is faster. Longer infiltration time (up to 20 minutes) has shown better penetration. Considering that the infiltration time is anyway short (minutes instead of seconds), a lower temperature is preferred, and more experiments are needed to optimize infiltration at lower temper-



stimata in base alla geometria e al peso dei pezzi, in quanto gli altri metodi disponibili non sono sufficientemente accurati per le piccole dimensioni dei pezzi. Nel processo effettivo, la sinterizzazione può essere sostituita da metodi di preparazione della matrice a bassa temperatura, come [4] [22].

3.2 PREPARAZIONE DELLA LEGA INFILTRANTE

Per la preparazione dell'infiltrante, è stata necessaria un'accurata pesatura dei componenti a causa dell'alta sensibilità delle proprietà rispetto alla composizione [23]. La corretta composizione e miscelazione sono state controllate per mezzo della temperatura di fusione dell'infiltrante, grazie all'osservazione diretta attraverso un forno in vetro speciale [7]. L'infiltrante eutettico di AuSi [23] è stato realizzato fondendo in un forno tubolare con un'atmosfera gassosa a 1500°C, la polvere d'oro di grandi dimensioni con il 3,16% (del peso finale) dei

pezzi di wafer di silicio [24]. Sono stati utilizzati fili (85 US \$/g) con pezzi di lega eutettica commerciale di AuGe (@ 12,5%) [24] e pezzi di una lega eutettica commerciale di AuSn (@ 20% in peso).

3.3 ESPERIMENTI DI INFILTRAZIONE

La campagna sperimentale è riassunta nella Tabella 4. Le matrici speciali d'oro a forma di U sono sospese (Fig.5) con un filo metallico e immerse nell'infiltrante dopo che questo raggiunge la temperatura di fusione (immersione con separazione). Non sono messe in contatto prima per evitare problemi di contaminazione. L'infiltrazione della matrice è osservata direttamente attraverso il forno di vetro in atmosfera protetta secondo le condizioni della Tabella 3 (a destra). Sia durante l'infiltrazione (nel forno trasparente) che dopo, si può verificare lo stato di infiltrazione guardando la superficie esterna dei pezzi. Durante l'infiltrazione si è notato un cambiamento di riflettività (Fig.5), in particolare con l'infiltrante a base di argento Sn a causa del contrasto con la matrice d'oro. Il ritiro dopo l'infiltrazione è un altro 2-3% (lineare), in media, per tutti gli infiltranti. La maggior parte dei dettagli degli esperimenti non sono riportati nell'articolo per brevità, ma alcuni esempi possono essere trovati nelle didascalie delle Figg.2, 6 e 7.

Tab.4 Sintesi delle analisi su campioni infiltrati
Summary of analyses on infiltrated samples

Infiltrant	Tests	Phenomena observed due to infiltration	Temperature range [°C]	Time range [min.]	Micro-hardness HV	Figure n°
AuSi	6	Small porosity	400-470	1 - 5	80 - 100	2
AuGe	3	Thermal softening Poor wetting	390-420	0.5 - 2.5	80 - 100	3
AuSn	6	Homogenization	360-500	2 - 20	90 - 140	1

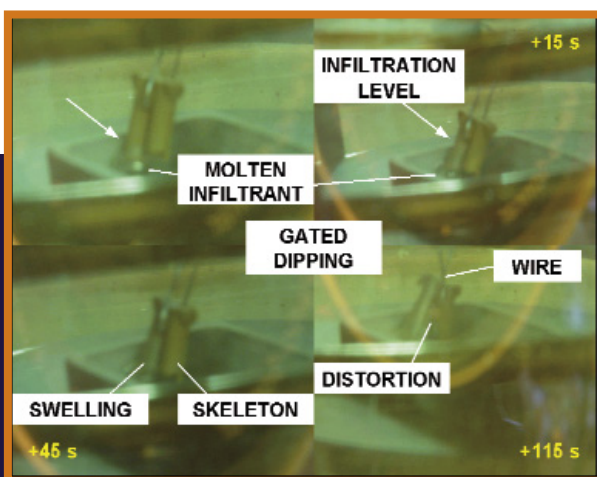
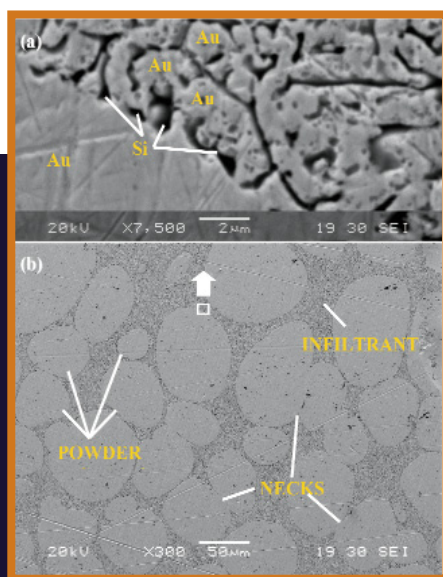


Fig.4 Sezione trasversale di una matrice di polvere grossa infiltrata dall'eutettico AuSi (b). Particolare dell'infiltrante in due fasi, suffragata da analisi EDS (a).
Cross section of a large powder skeleton infiltrated by the AuSi eutectic (b). Detail of the two-phase infiltrant, substantiated by EDS analysis (a)

4. RISULTATI

Un ampio spettro di esperimenti è stato effet-

Fig.5 Osservazione diretta da una fornace in vetro. Una matrice di polvere è infiltrata da un eutettico AuSi a 420°C
Direct observation from a glass furnace. A small powder skeleton is infiltrated by AuSi eutectic at 420°C

ature and for longer time. In some cases, the infiltrant is completely coating the external surface, thus greatly improving the surface finish of parts (Fig.2 A). Probably both emerging from inside the skeleton and rising from the outside contribute to this effect. Having the external surface completely coated affects the final size of parts. The mechanism governing the coating effect and the infiltration speed seems to be related to the higher temperature. However, it has been observed with all the three alloys that this is not related to "good" infiltration, as porosity has been found anyway in all these cases.

Small forces easily deformed the skeletons over the infiltrant melting temperature. Unexpected swelling has also been observed. Swelling (Fig.5 and Fig.6) and distortion (Fig.2 D and Fig.5) during infiltration seem caused by thermal softening [25] and because the melting point depressant diffuses in the thin necks among grains created during sintering and reduces the skeleton strength. In both situations, the grains are pulled apart by the molten infiltrant. Similar behavior has been observed [7] with the

nickel-phosphorous infiltrant in nickel. The two examined infiltrants have in common the low solubility of the melting point depressant (P) in the base material (Ni). Possible remedies are infiltration in static conditions and homogenization. Erosion has been observed at the dipping end of skeletons left for very long time (hours) in contact with the infiltrant and is due to the pure gold diffusion from the skeleton into the infiltrant [26]. The morphology of porosity observed at the optical microscope on part sections is twofold: incomplete infiltration and large porosity, both open and close (Fig.7 left).

1. Incomplete infiltration (Fig.6) is due to insufficient capillary force and it has been observed with the presence of high void fraction for both the bimodal and the large powders tested. In these cases, the infiltrant reaches the top of the skeleton from the bottom (dipping point) but it does not fill all the voids. This problem has been reduced by higher packing, tapping the powder and by using a smaller powder with a wider size distribution and lower void fraction.





tuato ed i risultati sono incoraggianti.

- L'oro può essere facilmente bagnato dai suoi eutettici Si-, Ge- e Sn-.
- Il processo richiede un forno in atmosfera protetta, ma l'oro presenta una bassa tendenza all'ossidazione.
- La bassa solubilità di Si e Ge in oro non consente di avere una struttura omogenea, che può essere invece ottenuta utilizzando la lega di stagno.
- La qualità della superficie è molto buona (Fig.2 A).

4.1 DIFETTI OSSERVATI E RIMEDI SUGGERITI

Nella maggior parte dei casi, l'infiltrazione fino alla cima dei pezzi è stata osservata visivamente entro 2 minuti tra 30 e 100°C sopra la temperatura eutettica. Come previsto, alle alte temperature, l'infiltrazione è più veloce. Un tempo più lungo di infiltrazione (fino a 20 minuti) ha mostrato una migliore penetrazione. Considerando che il tempo di infiltrazione è comunque di breve durata, è preferita una temperatura più bassa, e sono necessari più esperimenti per ottimizzare l'infiltrazione a temperatura più bassa e per un periodo più lungo. In alcuni casi l'infiltrante riveste completamente la superficie esterna, migliorando notevolmente la finitura superficiale dei pezzi (Fig.2 A). Probabilmente entrambi contribuiscono a questo effetto emergendo

entrambi dall'interno della matrice e innalzandosi dall'esterno. L'ottenimento di una superficie esterna completamente rivestita, influisce sulla dimensione finale dei pezzi. Il meccanismo che disciplina l'effetto di rivestimento e la velocità di infiltrazione sembra essere collegato alle alte temperature. Tuttavia, è stato osservato con tutte e tre le leghe che questo non è correlato alla "buona" infiltrazione, poiché la porosità è stata trovata comunque in tutti i casi.

Piccole forze hanno facilmente deformato le matrici sopra la temperatura di fusione dell'infiltrante.

È stato osservato anche un imprevisto rigonfiamento. Il rigonfiamento (Figg.5 e 6) e la distorsione (Fig.2 D e Fig.5) durante l'infiltrazione sembrano causati dal ram-mollimento termico [25] provocato dal deprimente del punto di fusione che si diffonde nel collo sottile tra i grani creati durante la sinterizzazione e riduce la resistenza della matrice. In entrambe le situazioni, i grani sono separati dall'infiltrante fuso. Un comportamento simile è stato osservato [7] con l'infiltrante nichel-fosforo nel nichel. I due infiltranti esaminati hanno in comune la bassa solubilità del deprimente del punto di fusione (P) nel materiale di base (Ni). Possibili rimedi sono l'infiltrazione in condizioni statiche e l'omogeneizzazione. È stata osservata un'erosione al termine dell'immersione

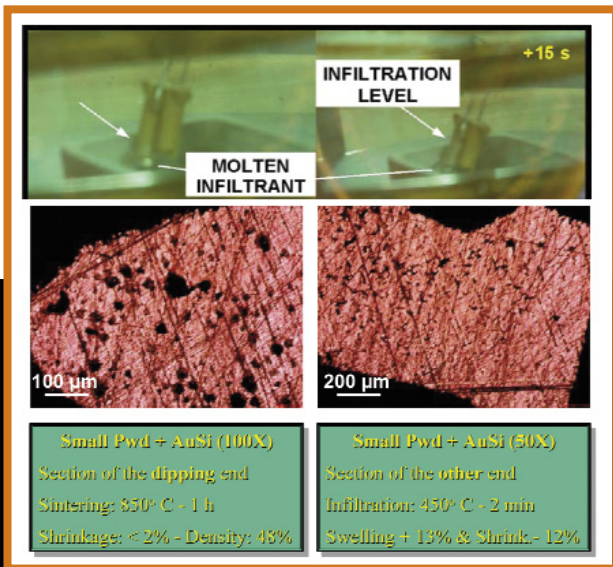


Fig.6 Rigonfiamento causato dalla porosità di grandi dimensioni (a sinistra) e infiltrazione incompleta / *Swelling due to large porosity (left) and incomplete infiltration*

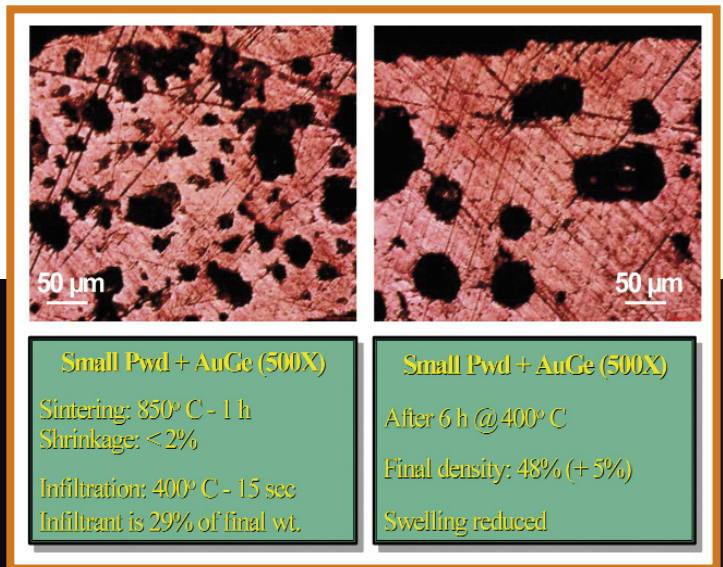


Fig.7 L'effetto benefico di omogeneizzazione per le piccole porosità e inversamente per le grandi / *The beneficial effect of homogenization for small porosity and inversely for the large one*

2. Large porosity (Fig.7 right) has been observed as regular almost spherical voids, similar to bubbles, up to 300 µm in size, much larger than the size of voids already present in the skeleton before infiltration, which is instead limited to 30 µm for the larger powder! This clearly shows that rearrangement takes place and the necks among grains created during sintering are broken. Large porosity also contributed on a macro scale to the aforementioned swelling effect. This peculiar phenomenon requires further investigation.

Small porosity (< 10 µm, Fig.7 left) is due to the higher gas solubility (like the hydrogen from the furnace atmosphere) in the liquid metal phase and to the shrinkage during cooling and solidification.

Homogenization (@ 400°C for 6 hours) as post-processing also has shown to have a beneficial effect on small porosity. With some samples rearrangement also took place, as distortion has been reduced. Large porosity is increased instead (Fig.7). The infiltration with AuGe has produced higher porosity, swelling and distortion. This can be explained by the higher diffusion of Ge in Au (almost twice as high as the diffusion of Sn in Au) [26].

For the same reason, better strength is achieved during sintering. Upon introduction of the liquid infiltrant to the skeleton, the melting point depressant begins to diffuse into the skeleton causing isothermal solidification of the infiltrant.

This solidification chokes the flow of liquid and can limit the infiltration distance. This defect occurring in TLI [7] is called freezing off, but as expected, it has not been observed due to the low solubility of the melting depressants of the Si, Ge and Sn eutectics used and to the small size of samples.

Poor wetting has also been observed, particularly with the large and bimodal powder, maybe due to the state of powder surface as obtained in the manufacturing process (atomization), and for oxidation during sintering in other cases.

Samples sintered in air have also been infiltrated (in protected atmosphere). This shows that the Si-based infiltrant still wets the thin layer of oxide formed.

4.2 METAL STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES

Au is the only element that undergoes interstitial-substitutional diffusion in Si, Ge and their alloys [27]. In particular, due to the



delle matrici lasciate per un periodo molto lungo (ore) a contatto con l'infiltrante, dovuta alla diffusione dell'oro puro dalla matrice alle zone infiltrate [26].

La morfologia della porosità osservata al microscopio ottico su sezioni di pezzi è duplice: infiltrazione incompleta e porosità di ampie dimensioni, sia aperta che chiusa (Fig.7 a sinistra).

1. L'infiltrazione incompleta (Fig.6) è dovuta all'insufficiente forza di capillarità ed è stata osservata con la presenza di una sezione ampia di vuoto sia per le polveri grandi che per le bimodali provate. In questi casi, l'infiltrante raggiunge la parte superiore della matrice dal basso (punto di immersione), ma non riempie tutti i vuoti. Questo problema è stato ridotto mediante un impacchettamento maggiore, battendo la polvere e utilizzando una polvere più fine con una distribuzione di dimensione più ampia e una frazione di vuoto inferiore.

2. È stata osservata una porosità di grandi dimensioni (Fig.7 a destra) con vuoti regolari quasi sferici, simili a bolle, fino a 300 μm in termini di dimensioni, molto più grandi delle dimensioni dei vuoti già presenti nella matrice prima della infiltrazione, che è invece limitata a 30 μm per la polvere più grande. Ciò dimostra chiaramente che avviene un riarrangiamento e vengono rotti i colli tra i grani creati durante la sinterizzazione.

Una grande porosità contribuisce su scala macro agli effetti di rigonfiamento precedentemente menzionati. Questo particolare fenomeno richiede un'ulteriore indagine. La porosità di piccole dimensioni (<10 μm , Fig.7 a sinistra) è dovuta alla solubilità più elevata del gas (come l'idrogeno dall'atmosfera del forno) nella fase liquida del metallo e al ritiro durante il raffreddamento e la solidificazione. L'omogeneizzazione (@ 400°C per 6 ore) come post-trattamento ha anche dimostrato di avere un effet-

to benefico sulla porosità di piccole dimensioni.

Con qualche campione ha avuto luogo il riarrangiamento, e la distorsione è stata ridotta. La grande porosità è invece aumentata (Fig.7).

L'infiltrazione con AuGe ha prodotto una porosità più grande, rigonfiamento e distorsione. Ciò può essere spiegato con la maggiore diffusione di Ge in Au (quasi il doppio di quanto sia la diffusione di Sn in Au) [26].

Per lo stesso motivo, si ottiene una migliore resistenza durante la sinterizzazione. All'introduzione dell'infiltrante liquido nella matrice, il deprimente del punto di fusione inizia a diffondersi nella matrice causando una solidificazione isoterma dell'infiltrante. Questa solidificazione soffoca il flusso del liquido e può limitare la distanza di infiltrazione. Questo difetto che si verifica nella TLI [7], si chiama raffreddamento esterno (freezing off), ma come previsto, non è stato osservato a causa della bassa solubilità dei depressivi della fusione degli eutettici di Si, Ge e Sn utilizzati e alle piccole dimensioni dei campioni. È stata osservata anche una bagnatura insufficiente, in particolare con la polvere bimodale e di grande dimensione, forse a causa dello stato della superficie della polvere determinato dal processo di produzione (atomizzazione) e per l'ossidazione durante la sinterizzazione negli altri casi. I campioni sinterizzati in aria sono stati infiltrati (in atmosfera protettiva). Ciò dimostra che l'infiltrante basato su Si bagna ancora il sottile strato di ossido formato.

4.2 STRUTTURA DEL METALLO E PROPRIETÀ MECCANICHE

Au è l'unico elemento che subisce una diffusione interstiziale-sostitutiva in Si, Ge e loro leghe [27]. In particolare, a causa della bassa solubilità del silicio e del germanio, mediante attacco chimico (60% HCl e 40% HNO₃ per 50 s) [28] si identificano chiaramente due aree nelle

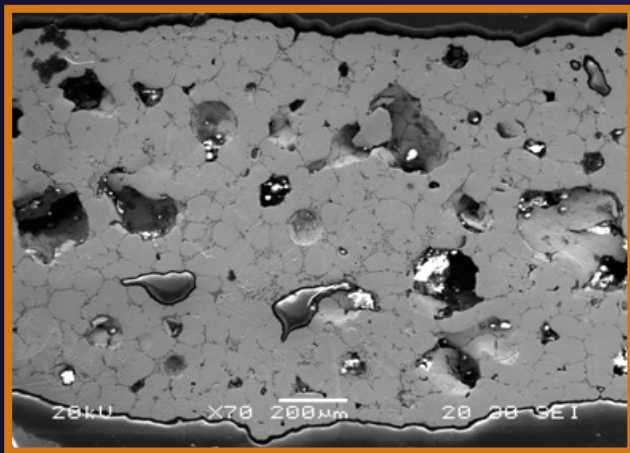


Fig.8 Sezione trasversale di una matrice di polvere grande infiltrata dall'eutettico AuGe, con porosità di grandi dimensioni e le due fasi suffragata dall'analisi EDS / Cross section of a large powder skeleton infiltrated by the AuGe eutectic, with large porosity and the two phases substantiated by EDS analysis

low solubility of silicon and germanium, by etching (60% HCl and 40% HNO₃ for 50 s) [28] we clearly identify two areas in sample micrographs: the pure sintered gold and the two-phase infiltrant. Based on the phase diagram [23], the infiltrant will contain for AuSi almost pure gold and pure Si; for AuGe, the infiltrant area will be gold with 1% Ge and pure Ge. Vickers micro-hardness tests have been carried out.

Also the micro-hardness tests have shown that properties are not uniform. Towards the dipping end, parts generally have a higher percentage of infiltrant and consequently a higher HV. 50-60 for the pure sintered gold areas and 80 - 100 for the AuSi

and AuGe infiltrant. For AuSn parts, still the structure is not homogenous, but for the diffusion of tin in the sintered gold powder the range of values raises between 90 and 140, the highest values being available towards the dipping end. In this case, based on the phase diagram [23], we expect up to 4.5% Sn diffuse in the pure sintered gold powder and a three-phase infiltrant structure, containing pure gold, a β phase and a γ phase. The high diffusivity of Sn in Au was also evident from our tests: based on the remelting point of the infiltrant left after use, its composition had changed from 20 to about 15% [23].

5. DISCUSSION

The infiltrant is around 20% of the final weight. The final density of parts is then over 80%. The best samples reached almost 100% (with closed small porosity). According to our experiments, AuSn is preferable because, due to the solid diffusion of tin in gold, the overall mechanical properties (based on micrographs and micro-hardness tests) are (i) more uniformly distributed and (ii) higher in intensity with respect to AuSi and AuGe.

In addition, the AuSn eutectic is 80°C lower with respect to the AuSi and AuGe eutectics, allowing a broader range of low-temperature processing applications. Finally, the average nominal density of the AuSn eutectic is the lowest, 16.9 g/cm³ with respect to 18.8 for AuSi and 17.5 for AuGe. Better powder packing (with smaller and bimodal powders) has shown better infiltration, because of the driving capillary phenomenon. The powder granulometry also represents input for the setup of the gold powder material system in 3DPrinting or other SFF methods.

6. POTENTIAL APPLICATIONS

Jewelry is a primary potential application, for the following main achieved benefits:





micrografie del campione (Fig.8): l'oro puro sinterizzato e le due fasi dell'infiltrante. Sulla base del diagramma di fase [23], l'infiltrante conterrà per AuSi oro quasi puro e Si puro; per AuGe, l'area dell'infiltrante sarà oro con 1% di Ge e Ge puro. Sono state effettuate prove di micro-durezza Vickers. Anche le prove di micro-durezza hanno dimostrato che le proprietà non sono omogenee. Verso la zona terminale dell'immersione, le parti hanno generalmente una maggiore percentuale di infiltrante e di conseguenza una maggiore HV. 50-60 per le aree sinterizzate di oro puro e 8-10 per l'infiltrante AuSi e AuGe. Per le parti di AuSn, ancora la struttura non è omogenea, ma per la diffusione di stagno in polvere d'oro sinterizzato l'intervallo dei valori si pone tra 90 e 140, i valori più alti sono disponibili verso la zona terminale dell'immersione. In questo caso, sulla base del diagramma di fase [23], ci aspettiamo fino a 4,5% Sn diffuso nella polvere d'oro puro sinterizzato e una struttura infiltrante trifase, contenente oro puro, una fase ζ e una fase δ . L'elevata diffusività di Sn in Au è stata evidente anche dalle nostre prove: in base al punto di rifusione dell'infiltrante a sinistra dopo l'uso, la sua composizione era cambiata dal 20 al 15% circa [23].

5. DISCUSSIONE

L'infiltrante è circa il 20% del peso finale. La densità finale delle parti è quindi superiore all'80%. I migliori campioni hanno raggiunto quasi il 100% (con piccola porosità chiusa). Secondo i nostri esperimenti, AuSn è preferibile in quanto, a causa della diffusione solida di stagno in oro, le proprietà meccaniche globali (sulla base delle micrografie e prove di micro-durezza) sono (i) più uniformemente distribuite e (ii) di intensità superiore rispetto a AuSi e AuGe. Inoltre, l'eutettico AuSn è di 80°C inferiore rispetto agli eutettici AuSi e

AuGe, permettendo una più vasta gamma di applicazioni di lavorazione a bassa temperatura. Infine la densità media nominale dell'eutettico AuSn è la più bassa, 16,9 g/cm³ rispetto a 18,8 per AuSi e 17,5 per AuGe. Un migliore impacchettamento della polvere (con polveri più piccole e bimodali), ha mostrato una migliore infiltrazione, a causa del fenomeno di capillarità che guida il processo. La granulometria della polvere rappresenta anche l'inizio per la messa a punto del sistema di materiali di polvere d'oro nei metodi 3DPrinting o altri metodi SFF.

6. APPLICAZIONI POTENZIALI

La gioielleria è un'applicazione potenziale primaria, per i seguenti principali vantaggi ottenuti:

- con SFF, il progettista ha completa libertà [29] [30] [31];
- sono stati costruiti piccoli pezzi caratterizzati da finezza (ad esempio Fig.2);
- la composizione finale sarà molto vicino al 99% a seconda dell'impacchettamento iniziale, corrispondente a 24 carati [32] con infiltrante basato su Si, a causa della bassa percentuale di Si nell'eutettico;
- è importante anche il colore finale, selezionando l'infiltrante di conseguenza migliora la flessibilità. Il colore finale delle parti di AuSi e di AuGe è oro (più brillante con AuSi) anche se AuGe è marrone. L'eutettico AuSn è argento e influisce sul colore finale di parti infiltrate con AuSn;
- i piccoli difetti interni non sono critici per questa applicazione, ma naturalmente pezzi porosi non sono accettabili e la resistenza meccanica deve essere leggermente migliorata;
- l'infiltrazione ha anche dimostrato di migliorare la qualità della superficie (Fig.2), rappresentando così una integrazione utile ai metodi basati sulla lavorazione

- with SFF, the designer has complete freedom [29] [30] [31];
- small fine-featured parts have been built (e.g. Figure 2);
- the final composition will be very close to 99% depending on the initial packing, corresponding up to 24 karats [32] with Si-based infiltrant, because of the low percentage of Si in the eutectic;
- the final color is also important, selecting the infiltrant accordingly improves flexibility. The final color of AuSi and AuGe parts is gold (brighter with AuSi) though AuGe is brownish. AuSn eutectic is silver and it affects the final color of AuSn infiltrated parts;
- minor internal defects are not critical for this application, but of course porous parts are not acceptable and mechanical strength needs to be slightly improved;
- infiltration has also shown to improve the surface quality (Fig.2), thus representing a useful integration to powder processing based methods.

Other potential fields of application for gold parts are medical (dental) and MEMS, also on silicon wafer [33]. This process has been targeted and tested on the micro scale but results can be meaningfully extended on a macro scale, making it a new versatile technological candidate for all size parts.

7. CONCLUSIONS

Infiltration of a powder matrix by a eutectic alloy of the base material seems a good candidate for low-temperature manufacturing of dense parts. An overview of phenomenology was given. Fig.9 translates the metallurgical aspects discussed above, into production requirements. The positive and negative correlation with the material properties are also indicated. Figure 9 can be used as guide map for defect debugging and process optimization. For example, recalling the dependence on temperature and time, the surface tension tends to increase with the temperature, which is favorable. Increasing also the

infiltration time increases diffusion. This is beneficial for homogenization, but it is detrimental for thermal softening and erosion. The effect of the process parameters outlined in Fig.9 can be investigated in new material systems, like more (not only binary, gold) eutectic alloys with other compatible metals skeletons or different combinations of other base materials with their eutectic alloys and in higher scale experiments to understand the maximum distance traveled by the infiltrant driven by capillary forces at different temperatures.

8. FUTURE DEVELOPMENTS

The variable space was investigated in a preliminary manner. Present work can be extended in different directions.

- Testing more eutectic alloys in order to allow higher flexibility in the infiltrant selection to determine the optimal properties of final parts. For instance, for the AuSn alloy several structures at different compositions are available, still at low temperature; ternary alloys [34] would add further flexibility.
- Achieving predefined corrosion resistance, conductivity or other thermal properties on final parts (like the good ones available with the examined or different infiltrants) can also be of interest.

Homogenization has shown to reduce undesired porosity. Additional tests are required to optimize the homogenization temperature and time (for instance, homogenization at lower temperature and for longer time), which depend on the diffusivity of the melting point depressant.

9. ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to thank prof. Emanuel Sachs (3DPrinting Lab at MIT) for proposing this topic and supporting experiments. This work would not have been as smooth and pleasant without help and suggestions from our friends at the 3DP lab: Jim Serdy, Adam Lorenz, Bryan Kernan, Nathan Crane, Vinay



della polvere. Altri potenziali campi di applicazione per le parti di oro sono mediche (odontoiatriche) e MEMS, anche su wafer di silicio [33]. Questo processo è stato mirato e provato su scala micro, ma i risultati possono essere utilmente estesi su scala macro, rendendolo un nuovo candidato tecnologico versatile per tutte i pezzi di qualsiasi dimensione.

7. CONCLUSIONI

L'infiltrazione di una matrice di polvere mediante una lega eutettica di materiale di base sembra un buon candidato per la produzione a bassa temperatura di pezzi densi. È stata fornita una panoramica della fenomenologia. La Fig.9 traduce gli aspetti metallurgici discussi in precedenza, in requisiti di produzione. Sono illustrate anche le correlazioni positive e negative con le proprietà del materiale. La Fig.9 può essere usata come mappa guida per l'individuazione dei difetti e l'ottimizzazione del processo. Per esempio, ricordando la dipendenza della temperatura e del tempo, la tensione superficiale tende ad aumentare con la temperatura, il che è favorevole. Aumentando anche il tempo di infiltrazione aumenta la diffusione. Questo è vantaggioso per l'omogeneizzazione, ma è dannoso per il rammollimento termico e l'erosione della matrice.

L'effetto dei parametri di processo descritti nella Fig.9 può essere studiato in nuovi sistemi di materiali, come ad esempio altre leghe eutettiche (non solo binarie, d'oro) con altre matrici compatibili con metalli o differenti combinazioni di altri materiali di base con le loro leghe eutettiche e in esperimenti in diversa scala per comprendere meglio la distanza massima percorsa dall'infiltrante spinto da forze di capillarità a differenti temperature.

8. SVILUPPI FUTURI

Lo spazio delle variabili è stato studiato preliminarmente. Il presente lavoro può essere esteso in diverse direzioni.

- Provando più leghe eutettiche al fine di consentire una maggiore flessibilità nella selezione dell'infiltrante per determinare le proprietà ottimali dei pezzi finali.

Per esempio, sono disponibili per la lega AuSn varie strutture con differente composizione, sempre a bassa temperatura; leghe ternarie [34] dovrebbero aggiungere ulteriore flessibilità.

- Può essere di interesse perseguire una predefinita resistenza alla corrosione, conducibilità o altre proprietà termiche nei pezzi finali (buone come quelle disponibili con i diversi infiltranti esaminati).

L'omogeneizzazione ha dimostrato di ridurre la porosità indesiderata. Ulteriori prove sono necessarie per ottimizzare l'omogeneizzazione della temperatura e del tempo (per esempio, omogeneizzazione a temperatura più bassa e per un tempo più lungo), che dipendono dalla diffusività del depressivo del punto di fusione.

9. RINGRAZIAMENTI

L'autore desidera ringraziare il prof. Emanuel Sachs del 3DPrinting Lab del Massachusetts Institute of Technology per aver proposto questo tema e aver ospitato la campagna di esperimenti.

Questo lavoro non sarebbe stato così agevole e piacevole senza l'aiuto e i suggerimenti dei colleghi del 3DPrinting Laboratory al MIT: Jim Serdy, Adam Lorenz, Bryan Kernan, Nathan Crane, Vinay Kumar Prabhakar, Diana Buttz, e Christopher Stratton.

Le micrografie e le analisi SEM sono state eseguite con il Sig. P. Narducci del Dipartimento di Ingegneria Chimica dell'Università di Pisa.

Si ringraziano inoltre per il sostegno economico il Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Nucleare e della Produzione dell'Università di Pisa e per i preziosi consigli il Direttore Prof. Marco Santochi.

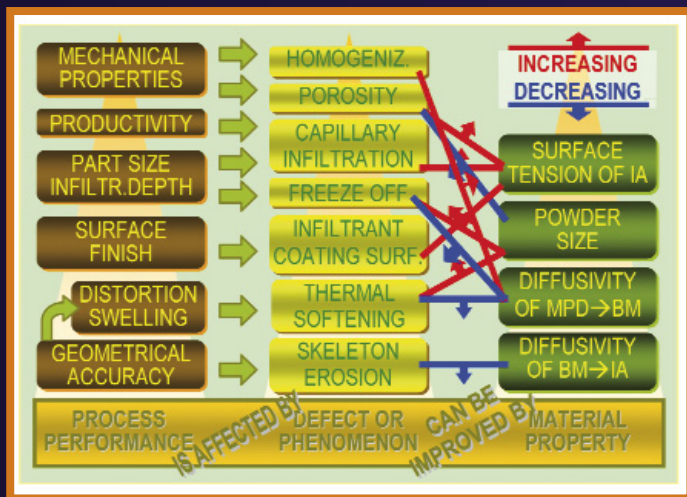


Fig.9 Relazioni tra la qualità del prodotto e le proprietà del sistema di materiali selezionato, e la loro correlazione negativa o positiva con i fenomeni osservati / Relationship between product quality and properties of the material system selected, and their negative or positive correlation with the phenomena observed

Kumar Prabhakar, Diana Buttz, and Christopher Stratton. SEM micrographs and analyses were taken with Mr. Piero Narducci from the Department of Chemical Engineering of the University of Pisa. Financial support from the Department of Mechanical, Nuclear and Production Engineering of the University of Pisa is acknowledged. Prof. Marco Santochi's invaluable advice (Department Head) is acknowledged.

REFERENCES

[1] Tsao C.C., Sachs E., 1999, Photo-electroforming: 3-D geometry and materials flexibility in a MEMS fabrication process, Journal of Microelectromechanical Systems, Vol. 8 (2), pp. 161-171.

- [2] Lanzetta, M.: Liquid-phase Infiltration of Sintered Skeletons by Low-temperature Gold Eutectic Alloys, Annals of the CIRP, Ed. Hallwag, Berne, Switzerland, ISSN: 0007-8506 (journal), 1660-2773 (CD), vol. 55, n. 1, 2006, Kobe, Japan, 20-26 Agosto, 2006, pp. 213-216 (4). [3] Kathuria Y.P. (1996) Rapid prototyping: an innovative technique for microfabrication of metallic parts, Micro Machine and Human Science, Proc. of the Seventh International Symposium, Oct. 2-4, 1996, pp. 59-65. [4] Sachs E., Allen S., Hadjiolucas C., Yoo Y., Cima M., 1999, Low Shrinkage Metal Skeletons by Three Dimensional Printing, Solid Freeform Fabrication Symposium 1999, University of Texas at Austin, TX, USA, Aug. 9-11, 1999, pp. 411-426. [5] Sachs E., Wylomis E., Allen S., Cima M., Guo H. 2000, Production of injection molding tooling with conformal cooling channels using the Three Dimensional Printing process, Polymer Engineering and Science, Vol. 40, n. 5, pp. 1232-1247. [6] Lorenz A.M., Sachs E.M., Allen S.M., Cima M.J., 2001, Homogeneous metal parts by infiltration, Solid Freeform Fabrication Symposium 2000, University of Texas at Austin, TX, USA, Aug. 6-8, 2001, pp. 69-76. [7] Lorenz A.M., Transient Liquid-Phase Infiltration of a Powder-Metal Skeleton, PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology, June 2002. [8] Lorenz, A., Sachs, E., Allen, S., Rafflenbeul, L., Kernan, B., 2004, Densification of a powder-metal skeleton by transient liquid-phase infiltration, Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 35A/2:631-640. [9] Lorenz, A., Sachs, E., Allen, S., 2004, Freeze-off limits in transient liquid-phase infiltration, Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 35A/2:641-653. [10] Sachs, E., Cima, M., Cornie, J., Brancazio, D., Bredt, J., Curodeau, A., Fan, T., Khanuja, S., Lauder, A., Lee, J., Michaels, S., 1993, Three-dimensional printing: the physics and implications of additive manufacturing, Annals of the CIRP, 42/1:257-260. [11] Sachs, E., Haggerty, J., Cima, M., Williams, P., 1993, Three dimensional Printing Techniques, US Patent # 5,204,055 04/28/1993. [12] Sachs, E., Curodeau, A., Fan, T., Bredt, J.F., Cima, M., Brancazio, D., 2000, Three dimensional printing methods, US Patent # 6,146,567. [13] Buttz, D., 2001, Materials Systems for Low Shrinkage Metal Skeletons in Three Dimensional Printing, MEng Thesis, Massachusetts Institute of Technology. [14] Smithells C.J., Smithells Metals Reference Book, Ed. E.A. Brandes & G.B. Brook, 6th Edition, London, UK: Butterworths, 1983, ISBN 0 7506 3624 6. [15] Buttz D., Materials Systems for Low Shrinkage Metal Skeletons in Three Dimensional Printing, MEng Thesis, Massachusetts Institute of Technology, May 2001. [16] Technic, Inc., Providence, RI, USA. [17] Bouvard D., Carry C., Chaix J.M., Martin C.M., Missiaen J.M., Perier-Camby L., Serris E., Thomas G. (2001) Compression and Sintering of Powder Mixtures: Experiments and Modelling, Advanced Engineering Materials, Vol. 3, No. 8, pp. 593-597. [18] Lanzetta, M., Sachs, E., 2003, Low-Temperature Processing of Metal Macro and Microparts, Proc. 6th AITM Conf., Ed. L. Carrino, Gaeta, Italy, Sep. 8-10, 2003:552-565. [19] Sun W., Ivey D.G. (2001) Microstructural study of co-electroplated Au/Sn alloys, Journal of Materials Science, Vol. 36, pp. 757-766. [20] Lanzetta, M., Sachs, E., 2001, Development of a Semi-automatic Machine for the Drop On Demand Three Dimensional Printing, Proc. 5th AITM Conf., Ed. L. Galantucci, Bari, Italy, Sep. 18-20, 2001:129144. [21] Sachs, E.M., Hadjiolucas, C., Allen, S., Yoo, H.J., 2003, Metal and ceramic containing parts produced from powder using binders derived from salt, US Patent # 6,508,980. [22] Sachs E.M., Hadjiolucas C., Allen S., Yoo H.J. 2003, Metal and ceramic containing parts produced from powder using binders derived from salt, US Patent # 6,508,980. [23] Alloy Phase Diagrams, ASM Handbook Vol. 3, American Society of Metals: Metals Park, Ohio, 1992, pp. 2-318, 2-173, 2-110, 2-203. [24] Alpha Aesar, Ward Hill, MA, USA. [25] Xu X., Yi W., German R.M. (2002) Densification and strength evolution in solid-state sintering. Part I: Experimental investigation, Journal of Materials Science, N. 37, pp. 567-575. [26] Mehrer H. Diffusion in Solid Metals and Alloys, Landolt-Bornstein New Series III/26, Springer-Verlag, pp. 1-29. [27] Frank W., Strohm A., Maties S. (2001) Diffusion of Gold in Germanium, Defect and Diffusion Forum, Vols. 194-199, pp. 629-634. [28] Vander Voort G.F., Metallography Principles and Practice, McGraw-Hill Book Company, ISBN 0-07-066970-8, 1984. [29] Chua, C. K., Lee, H. B., Ko, M. S., Gay, R. K. L., Leong, K. F. (1991) Integrating SLA with computer aided design and manufacturing, Computer Applications in Production and Engineering, pp. 149-156. [30] Ippolito, R., Iuliano, L., Gatto, A. (1995) Integrating reverse engineering, rapid prototyping and investment casting in the jeweller's craft, 11th International Conference on Computer-Aided Production Engineering (IMEChE Conference Transaction 3), pp. 85-90. [31] Y. Y. Young, K. M. Yu, C. K. Kwong, Rapid Jewelry Manufacture using Spatial Subdivision, Engineering With Computers, Volume 17, Issue 4, pp. 386-392. [32] Hensler J.-H., JEWELLERY ALLOYS, Met-Forum, v. 6 n. 2 Autumn 1983, pp. 102-111. [33] Wolfenbittel R.F. Low-temperature intermediate Au-Si wafer bonding; eutectic or silicide bond, Sensors and Actuators A: Physical, Vol. 62, Issues 1-3, July 1997, pp. 680-686. [34] Neumann A., Kjekshus A., Rost E. (1996) The ternary system Au—Fe—Sn, Journal of Alloys and Compounds, Elsevier, n. 238, pp. 54-56.

